

塩化物溶融塩電解による金属ウラン製造に関する研究

著者	高橋 純一
号	2732
発行年	2001
URL	http://hdl.handle.net/10097/8005

氏名	たかはしじゅんいち 高橋 純一
授与学位	博士（工学）
学位授与年月日	平成13年9月12日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科，専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程)金属工学専攻
学位論文題目	塩化物熔融塩電解による金属ウラン製造に関する研究
指導教官	東北大学教授 山村 力
論文審査委員	主査 東北大学教授 山村 力 東北大学教授 板垣 乙未生 東北大学教授 水渡 英昭

論文内容要旨

ウラン濃縮は、我が国の原子力エネルギー利用の自主確保を図るために推進されている核燃料サイクルの柱の一つである。将来的なウラン濃縮の国際競争力を確保するための次世代ウラン濃縮技術として、原理的に濃縮効率の高い方法である原子レーザー法濃縮（以下「AVLIS」と記す）の実用化に向けての技術開発が、日本原子力研究所とレーザー濃縮技術研究組合において精力的に進められてきた。

AVLISの原料は、従来法における原料である六フッ化ウランとは異なり金属ウランであるが、現在工業的に行われている金属ウランの製造法は、四フッ化ウランを金属マグネシウムにより還元するテルミット還元法である。しかしながら、テルミット還元法による金属ウラン製造では、大量にフッ化マグネシウムが副生し、この副生するフッ化マグネシウムを廃棄物として処分する必要があるため、金属ウランを大量に生産する場合に大きな問題となる。そこで、最新の金属ウラン製造に関する技術や関連技術の動向をふまえて、我が国の実状に即した金属ウランの生産システムを開発することが、我が国におけるAVLISを用いた濃縮システムにとって極めて重要である。

上記問題点を解決し、かつ、テルミット法より安価なプロセスとなり得る金属ウラン製造法として、ウラン塩化物の熔融塩電解法が考えられる（図1：フローシート）。本プロセスは、(1)酸化物の塩化プロセス、(2)塩化物熔融塩電解プロセス、(3)ウラン-亜鉛分離プロセスの3つの要素プロセスからなる。出発原料は酸化物であるが、塩化物の有する種々の優れた特性を利用するために、酸化物から塩化物への転換を行う。金属化は塩化物の熔融塩電解により行うが、電解をウランの融点である1406K以上の温度で行うと、電解浴成分の揮発損失が大きい、あるいは装置材料の腐食が大きいという問題が生ずる。これらを解決するため、カソードに金属亜鉛を用いてウランの融点以下での電解を行い、析出するウランは溶融合金として回収する。得られた合金は、濾過等による粗分離、蒸留工程を経て亜鉛とウランに分離することで金属ウランを得る。

本プロセスは、電解で発生する塩素ガスや分離した亜鉛を再利用するので、廃棄物発生量が少ない。また、連続/半連続化によるコストダウンが可能である。

本研究では、この塩化物熔融塩電解金属ウラン製造プロセスにおける上記(1)～(3)の要素プロセスそれぞれにつき、適性条件の把握を行った。さらに、塩化、電解両プロセスに関しては10(kg/d)規模の原型装置試験を行うことでエンジニアリングデータを採取し、AVLIS原料用金属ウラン製造技術として実用化が十分可能であることを確認した。

本論文は、その研究成果についてまとめたものであり、全6章よりなる。各章の要約を以下に記す。

第1章 緒論

本研究の背景および必要性につき述べ、これまでに研究・開発されてきた金属ウランの製造技術について

のレビューを行い、それらの比較検討を行うことで、カソードに亜鉛融体を用いるウラン塩化物の熔融塩電解プロセスが最適な方法であると結論づけた。

第2章 塩化プロセス

熔融塩電解法による金属ウラン作成には、電解原料である塩化ウラン粉の製造方法を確立することが不可欠である。塩化ウラン生成反応条件によっては、オキシクロライドが生成するため、適正反応パラメーターの選択が重要である。

また、安全性ならびに反応の塩素効率を高めることが製造コスト削減につながるという点において装置構成は重要な因子である。

原料の酸化ウランから四塩化ウランを得るプロセスにつき、装置構造、反応温度、炭材量、塩素ガス流量、キャリアガス流量、キャリアガス種、原料形態、原料酸化物種、装置材料、不純物挙動といった基礎的なパラメーターに関する適正値を求めた。

その結果を基に、装置を1kg-U規模へスケールアップして試験を行い、以下に示す高効率の結果を安定して得た。それにより、基本概念の正当性を確認し、塩化プロセスの基本的要因の把握ならびに基本的な装置構造の決定ができた。

- ・ 装置構造：縦型の反応装置で UCl_4 が1段の反応で得られる
- ・ 塩素ガス利用効率：最大92%の高効率
- ・ ウラン収率：96%以上のウラン収率

第3章 熔融塩電解プロセス

塩化物熔融塩は一般に蒸気圧が高いため、比較的低温で電解操作をするが、固体カソードを用いた低温熔融塩電解では、ウランを固体状態で回収するため、カソード交換毎の回分操業しか行なえない。また、金属ウランに付随して電解浴が槽外に出ていくという問題もある。これらの問題は、カソードに金属亜鉛を用いてウランを溶融合金として回収することで回避でき、連続化による生産コストの低減が可能となる。

本章では、本熔融塩電解プロセスにおける支持塩種類、電解温度、攪拌、塩中ウラン濃度、電流密度、電極間距離、アノード形状といった基礎的なパラメータの影響につき調査するとともに、金属ウラン製造に際して最も問題となる再塩化反応の抑制方法に対する知見を得ることを目的として、基礎試験ならびにアノード形状改善試験を行った。

試験結果より、高い電流効率を保ったまま電流密度を最大にする条件を得るためには、アノードで生成する塩素ガスによる生成金属ウランの再酸化反応を防ぐこと、すなわち塩素の系外への排出性能を高めることが最も重要であると結論づけた。そこで、アルゴンにて生成した塩素ガスを速やかに運び出すアルゴンパージ法の試験を行い、単純形状のアノードでも、高い電流効率が得られることを確認した。また、塩素を槽中

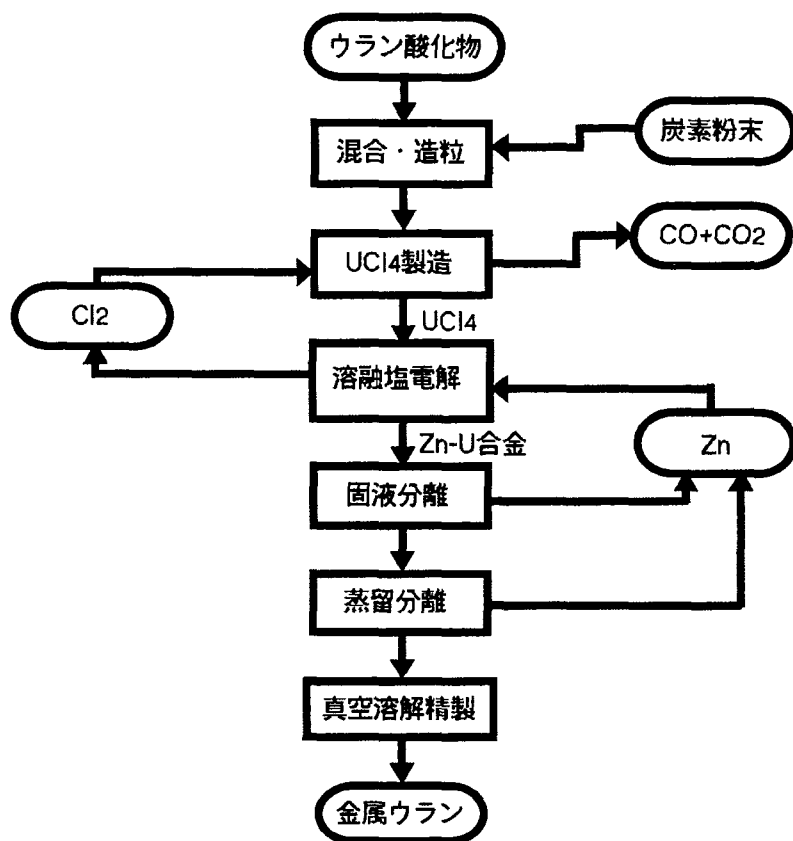


図1 塩化物熔融塩電解金属ウラン製造プロセスのフローシート

に拡散させない形状のアノードカバーが有効であることを確認した。

これらの知見は、実用化装置設計に非常に有用である。

第4章 ウラン-亜鉛分離プロセス

電解試験で得られたウラン-亜鉛合金から金属ウランを製造するためには、合金中の亜鉛を分離する必要がある。分離は蒸留だけでも可能であるが、亜鉛の蒸留に必要なエネルギーは大きい。固液分離操作で亜鉛を粗分離した方が、分離コストが低くなることから、本プロセスでは、固液分離、蒸留分離、真空精製の3段階の方法で金属ウランを製造する。

本章では、AVLISのスペックにあった目的純度のウラン金属を得ることを目的に実施した、固液分離、蒸留分離、真空精製各工程における基本パラメーター試験の結果につき述べる。

固液分離では、ウラン-亜鉛合金を亜鉛融点直上温度で固相(金属間化合物)と液相(熔融亜鉛)の混合状態にし、濾過あるいはデカンテーションにより粗分離する。蒸留分離では、ウラン-亜鉛合金を加熱し、蒸気圧の高い亜鉛だけを蒸留分離し、金属ウランを得る。この金属中には微量の亜鉛や他の不純物が含まれるため、さらに真空中で精製を行うことにより不純物を揮発分離させ、目的純度のウラン金属を得る。

試験実施結果より、以下の知見を得た。

- ・ 固液分離：濾過法ならびにデカンテーション法につき基本パラメーター試験を行い、いずれの方法でもウラン濃度15～18%の濃縮ウラン-亜鉛合金を得た。両者を比較すると、プロセスの操作性と安定性の点でデカンテーション法が有利である。
- ・ 蒸留分離：ウラン-亜鉛合金を加熱し、亜鉛だけを蒸留分離して金属ウランを得た。その際に、るつぼからの黒鉛等不純物の混入があったが、低減策としてイットリア塗布るつぼが有効であることを確認した。
- ・ 真空精製：蒸留金属中に含まれる微量の亜鉛をAVLISの仕様以下の濃度にする事ができることを確認した。他の不純物に関しても、ナトリウム、カリウム、酸素などは仕様を満たすことが確認された。カーボンやイットリウムに関しては仕様を超える量が含まれたが、るつぼへのイットリア塗布方法の改善により、イットリウムは仕様を満たすことが判明した。カーボンに関しては、塩化から精製までプロセス全体を見通した対策が必要である。

第5章 原型装置による製造プロセス確証

第2章から第4章に示したように、各プロセスにおける基礎的な要因に関する知見を得たが、最終目標であるプロセスの実用化のためには、エンジニアリングデータの取得が不可欠であり、また同時に、スケールアップに伴う問題点の解決や安定性向上などを図っていく必要がある。

本章では、実用化装置開発のステップとして、実機装置の原型を成す1/100～1/1000スケール規模の装置(4～10kg-U/d)を作成し、開発要素が多い塩化と電解プロセスに注力して原型装置試験を行った。

塩化原型装置試験により、以下のことが判明し、塩化プロセス基本概念の正当性が確認された。

- ・ 塩化原型装置において、水平部、原料投入器構造、回収方法の改良を行いながら、24hの連続反応試験を実施した。その結果、キャリアガス量や水平部の温度調整により4.8kg-U/dの四塩化ウランを得、目標である4kg-U/day以上の能力を有することを確認した。また、回収率=85%を達成した。
- ・ 反応部に石英管を挿入し、外筒管材料にインコネルを用いることによって装置腐食の問題が改善でき、プロセスの信頼性が高いものであることを確認した。
- ・ 生成塩化ウランは平均でCl/U(モル比)=3.9～4.2であり、四塩化ウランを1段の連続処理で得た。

電解原型装置試験を実施し、以下の事項が判明し、電解プロセス基本概念の正当性が確認された。

- ・ 24h以上の連続電解を実施し、安定に長時間ウランの熔融塩電解が可能であることを確認した。
- ・ 熔融塩中のウラン価数とその反応についての検討を行った。その結果、カソード表面での金属ウランの再酸化を抑制する条件で電解を行えば、高い電流効率を得られることが判明した。具体的には、支持塩中ウラン濃度を2wt%以下にすることが必要である。

- ・低ウラン濃度電解時の電解安定性確保に、パルス電解が有効である。

第6章 結論

得られた結果を基に実用プラントの概念設計を行い、プロセスの経済性につき算定を行った。運転開始1年目の製造コストが2,985円/kg-Uとなり、27年目では1,769円/kg-Uとなった。既存プロセスであるテルミット法の約2,500円/kg-Uと比べて、本プロセスが経済的にも優位性を示す結果が得られた。

以上より、AVLIS用金属ウラン製造プロセスとして、本プロセスの実用化可能性が十分に高いことを確認した。

審査結果の要旨

核燃料ウランの次世代同位体濃縮技術として原子レーザー濃縮法 (AVLIS) が期待されている。AVLIS では金属ウランが原料として供給されるが、ウランは化学的に活性な元素であり、酸化物やハロゲン化物から金属ウランを製造する技術の開発が課題であった。

本論文は LiCl-KCl 共晶組成熔融塩を電解浴として選択し、熔融亜鉛をカソードとして四塩化ウランを電解して、金属ウランを製造するシステムの構築を目的として行われた基礎試験および工業原型装置による研究をまとめたものである。研究はプロセス全体の設計、ウラン酸化物の塩素化プロセス、熔融塩電解プロセス、電解析出したウラン-亜鉛合金からの亜鉛の蒸留分離プロセス、原型装置による製造プロセス実証から構成され、論文は全編 6 章よりなる。

第 1 章は緒言であり、本研究の背景、目的およびプロセス全体の概要を述べている。

第 2 章では、原料であるウラン酸化物を塩素化するプロセスに関して熱力学的に検討し、試験装置の開発・設計を行い、実験により炭素量、反応温度、ガス流量などの影響を調べた。原料酸化物としては三산화ウラン、二酸化ウラン、三酸化ウランのいずれにも対応して四塩化ウランを製造する最適条件を明らかにした。その結果に基づいて、反応装置を 1 kg-U 規模にスケールアップして塩素化実験を行い、塩素利用効率 92%、ウラン回収率 96% でウラン酸化物が塩素化できることを実証した。

第 3 章では、熔融塩電解プロセスについて支持塩の種類、電解温度、電解浴中のウラン濃度、電圧、電流密度、電極間隔、アノード形状などの基礎的な因子が電流効率に及ぼす影響を明らかにし、特に、アノードで発生する塩素の排出性能が電流効率に及ぼす影響が重要であることを指摘し、諸パラメーターの最適化を行った。

第 4 章では、電解により得られたウラン-亜鉛合金から亜鉛を分離するプロセスを検討し、ウランを含む固相の濾過およびデカンテーションによる分離、さらに蒸留および真空精製による亜鉛の分離により金属ウランが得られることを示すとともに電解浴中のウラン濃度、操作温度、装置材料などを最適化した。

第 5 章では、実用化装置の原型をなす原型装置を開発し、4 kg-U の塩素化および 10 kg-U を得るバッチ型の電解実証実験を実施した結果を述べている。塩素化原型装置においては反応容器材料と構造を改良し、目標の生成量を達成している。

第 6 章は結論である。

以上要するに本論文は、熔融塩電解を基礎とした AVLIS 供給用金属ウラン製造プロセスを提案し、要素プロセスの最適化を行い、純度仕様をほぼ満足する製品が得られることを示し、さらに工業原型装置試験を行い、装置基本概念が妥当であり、実用装置の基本形態となりうることを実証することに成功したもので、金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。